

**PRODUCTION OF OPEN CELLULAR MATERIAL**

**Patent number:** JP7018113  
**Publication date:** 1995-01-20  
**Inventor:** OKOCHI YOSHITAKA; others: 01  
**Applicant:** RIKEN VINY KOGYO KK  
**Classification:**  
**- international:** C08J9/26  
**- european:**  
**Application number:** JP19930183264 19930630  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP7018113**

**PURPOSE:** To provide a method for producing a porous material containing open cells having a uniform size and uniformly dispersed over the whole body and excellent in mechanical strength and ozone resistance.

**CONSTITUTION:** A resin composition containing 100 pts.wt. thermoplastic resin, 20 to 70 pts.wt. water-soluble resin, 20 to 70 pts.wt. water-soluble solid inorganic compound and 0.1 to 5 pts.wt. foaming agent are kneaded. After forming of the resultant kneaded material, the water-soluble resin and the water-soluble inorganic compound are eluted with an aqueous solvent.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-18113

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/26	C E V	7310-4F		
	1 0 1	7310-4F		
// C 0 8 L 27:06				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-183264	(71) 出願人	000250384 理研ビニル工業株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月30日	(72) 発明者	大河内 義孝 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 理研ビニル工業株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 明 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 理研ビニル工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松井 光夫

(54) 【発明の名称】 連続気孔体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 全体にわたって均一に分布しかつ大きさが均一な連続気孔を有すると共に機械的強度を有し、かつ耐オゾン性を有する多孔質体の製造方法を提供する。

【構成】 熱可塑性樹脂100重量部に対して、水溶性樹脂20～70重量部、固体水溶性無機化合物20～70重量部および発泡剤0.1～5重量部を含む樹脂組成物を混練し、成形した後、水性溶媒により水溶性樹脂および水溶性無機化合物を溶出する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂の連続気孔体を製造する方法において、熱可塑性樹脂100重量部に対して、水溶性樹脂20～70重量部、固体水溶性無機化合物20～70重量部および発泡剤0.1～5重量部を含む樹脂組成物を混練し、成形した後、水性溶媒を用いて水溶性樹脂および水溶性無機化合物を溶出することを特徴とする方法。

【請求項2】 熱可塑性樹脂がポリ塩化ビニルであり、水溶性樹脂がポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリビニルピロリドンから選択される樹脂の単独重合体または共重合体である請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱可塑性樹脂の連続気孔体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 魚類の養殖あるいは観賞用などに現在用いられている、水中に空気を供給するエア分散装置には、特殊合成ゴム等のような多孔質素材で全体に網目状に多数の小孔を有する材料が使用されている。近年ではさらに、空気と共にオゾンを送気することにより魚類の成長がよくなるということが見出された。しかしながら、現在使用されているような特殊合成ゴム製の装置を使用すると、耐オゾン性が悪いために、早期に使用不可になってしまうという問題があった。

【0003】 樹脂を用いた多孔質成形品の製造方法は幾つか知られている。一般的な技術としては、発泡剤を混入した樹脂成形材料をインジェクション成形する方法がある。また特開昭58-25335号公報には、樹脂成形材料に水溶性無機物の粉粒体を混合してこれを成形し、次いでこの成形品を水中に浸漬して水溶性無機物を溶解させることによる多孔性成形品の製造方法が開示されている。ここでは、水溶性無機物の粉粒体の粒径を調整することにより孔の大きさを調整できる。特開平2-153945号公報には、水溶性の熱可塑性有機ポリマーと水に不溶の熱可塑性有機ポリマーとの混合物の射出成形体を水と接触させることにより、水溶性の熱可塑性有機ポリマーを溶出し、多孔質成形体を得る方法が開示されている。

【0004】 しかしながら、上記の方法ではいずれも、十分満足できる連続気孔を有し、しかも機械的強度に優れた多孔質体は得られなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、全体にわたって均一に分布しかつ大きさが均一な連続気孔を有すると共に機械的強度を有し、かつ耐オゾン性を有す

る多孔質材料を製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、熱可塑性樹脂の連続気孔体を製造する方法において、熱可塑性樹脂100重量部に対して、水溶性樹脂20～70重量部、固体水溶性無機化合物20～70重量部および発泡剤0.1～5重量部を含む樹脂組成物を混練し、成形した後、水性溶媒を用いて水溶性樹脂および水溶性無機化合物を溶出することを特徴とする方法を提供する。

【0007】 本発明において、熱可塑性樹脂としては、非水溶性の熱可塑性樹脂であればいずれを用いることもできる。例えばポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン等の単独重合体または共重合体を用いることができる。このような熱可塑性樹脂は1種単独でも、また2種以上の混合物として用いてもよい。好ましくはポリ塩化ビニル、特に軟質ポリ塩化ビニルである。

【0008】 本発明の方法において使用する水溶性樹脂は、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリビニルピロリドンから選択される樹脂の単独重合体または共重合体であるのが好ましい。これらの水溶性樹脂は1種単独で用いても、また2種以上混合して用いてもよい。特に、平均重合度200～2500でケン化度65～95モル%のポリビニルアルコールが好ましく、さらに好ましくは平均重合度200～1000でケン化度85～90モル%のポリビニルアルコールである。なお、ここでケン化度とは、ケン化されたビニルアルコール残基のモル%、すなわち遊離の水酸基のモル%を表す。これらの水溶性樹脂は、粒径10～5000μmのものを使用するのが好ましく、さらに好ましくは100～2000μmである。

【0009】 これらの水溶性樹脂は、上記の熱可塑性樹脂100重量部に対して20～70重量部、好ましくは30～60重量部使用する。水溶性樹脂の量が少なすぎると良質な連続気孔の形成が難しくなり、また多すぎると成形品の物性が劣るおそれがある。

【0010】 水溶性無機化合物は、水に易溶であり、固体状であればいずれも使用できる。好ましくは例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、炭酸水素カルシウム、塩化ナトリウム等が挙げられる。水溶性無機化合物は粒径10～5000μmのものを使用するのが好ましく、より好ましくは100～1500μmである。水溶性無機化合物は、上記の熱可塑性樹脂100重量部に対して20～70重量部、好ましくは30～60重量部使用する。水溶性無機化合物の量が少なすぎると良質な連続気孔の形成が難しくなり、また多すぎると成形品の物

性が劣るおそれがある。

【0011】発泡剤は公知のものが使用でき、例えばアゾジカルボンアミド系、ヒドラジン系の発泡剤が挙げられる。好ましくはアゾジカルボンアミド系の発泡剤である。発泡剤は上記の熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1～5重量部、好ましくは0.5～2重量部使用する。発泡剤の量が少なすぎると良質な連続気孔の形成が難しくなり、また多すぎると成形品の物性が劣るおそれがある。

【0012】本発明の方法においては、上記の必須成分の他に可塑剤、安定剤、加工性助剤、発泡性助剤、着色剤、難燃剤、酸化劣化防止剤、耐候性向上剤、滑剤、離型剤等の公知の成分を添加できる。可塑剤としては、例えばジ-(2-エチルヘキシル)フタレート(DOPと略記することがある)、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸ジエステル系可塑剤；ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート等の二塩基酸エステル系可塑剤；トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤；エポキシ化脂肪酸エステル等のエポキシ系可塑剤；トリメリット酸エステル系可塑剤；分子量500以上のポリエステル系可塑剤等が挙げられる。また、安定剤としては、例えばBa、Ca、Zn、Sn、Pb系化合物(例えばジブチルスズマレート)等が挙げられる。加工性助剤としては、例えば高分子量アクリル系樹脂、ABS、MBS等のブタジエン系樹脂、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のオレフィン系樹脂等が挙げられ、これらは塩化ビニル系樹脂の押出加工性、均一な発泡生成性に効果がある。また、発泡性助剤としては、発泡剤分解促進剤(ZnO等の金属酸化物など)、発泡剤分解遅延剤(無水フタル酸等の有機酸無水物など)が挙げられ、これらの添加は均一な発泡形成に有効である。

【0013】本発明の方法は、まず上記した成分を混練する。混練は公知の手段、例えば混練機、コニーダー等が使用できる。次に、この混練物を公知の成形法、例えば射出成形、押出成形、圧縮成形等により所望の形状に成形する。得られた成形品を次に、水性溶媒を用いて、水溶性成分の溶出を行う。ここで、水性溶媒とは、水または、酸、アルカリ等を少なくとも1種溶解した水性溶液を意味する。酸としては例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、酢酸、クエン酸等の有機酸を使用できる。アルカリとしては例えば、アルカリ金属の水酸化物等が挙げられる。水性溶媒の温度は特に限定されないが、通常0～100℃、好ましくは20～40℃で行う。溶媒による溶出の方法は、特に限定されない。例えば成形品を水性溶媒に浸漬する、成形品を水性溶媒で洗浄する等の方法を適宜選択することができる。

【0014】本発明の連続気孔体は、水槽などのエア分散装置、植木鉢、水の分散装置、壁紙、通気性フィルム等に使用できる。

【0015】

【作用】従来の方法、すなわち発泡剤、水溶性無機物、水溶性樹脂等を単独で用いて多孔質の成形体を製造しても、連続気孔を得ることはできない。つまり発泡剤のみの場合には全体的に均一に独立気孔が得られ、また水溶性無機物または水溶性樹脂を使用した場合には表面のみに独立気孔が得られるだけである。また、これら2者を組合せたとしても、多量に使用したときに部分的な連続気孔が得られるだけであり、水溶性無機物と水溶性樹脂との組合せの場合には連続気孔が得られない。3者を特定比で組合せることによって初めて、連続気孔が得られるのである。本発明の方法により得られた多孔質の成形体は、気孔が全体にわたって均一に分布しており、かつ気孔の大きさが均一な連続気孔を有する。この連続気孔形成のしくみは、成形の際に発泡剤により形成された独立気泡と、その後の水性溶媒での溶出により表面に形成された気孔との組合せによるものと考えられるが、2成分ではなく3成分を組合せ、しかも特定の比率で使用しないと、このような良質の連続気孔が得られない理由は不明である。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】なお、実施例においては次の化合物を使用した：

熱可塑性樹脂：塩化ビニル樹脂；TK-1300、信越化学工業株式会社製、平均重合度1300、

水溶性樹脂：平均重合度500、ケン化度88モル%のポリビニルアルコール、粒径1200μm、

水溶性無機化合物：塩化ナトリウム、粒径300μm、

発泡剤：アゾジカルボンアミド系発泡剤；AZ-H、大塚化学株式会社製、

可塑剤：ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート(DOP)、三菱化成ビニル株式会社製、

安定剤：Ba-Zn系安定剤。

実施例1～3および比較例1～10

塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、塩化ナトリウム、発泡剤、可塑剤および安定剤を表2に示した割合で配合し、コニーダーにて混練造粒した後、押出機にてパイプ状(外径30mm、内径20mm)に押出成形した。次にこれを水(温度25℃)にて洗浄し、易水溶性材料を溶出した。

【0018】得られたパイプ状成形体を500mmの長さで切断し、両端にアダプターを接続してこれを水中に置き、内側に圧力0.5kg/cm<sup>2</sup>の空気を吹き込んだ。成形品表面から発生する気泡を観察し、連続気孔の発生および均一性について次のように評価した。

(1)連続気孔の発生(気泡の大きさの均一性)

空気を吹込むことによる気孔からの気泡発生の状況を調べ、大きさが均一な気泡が発生したものを○、大きさが

5

異なる気泡が発生したものを△、気泡が発生しないものを×と評価した。

(2) 均一性（気泡の分布の均一性）

空気を吹込むことによるパイプ全体にわたる気泡の発生状況を調べ、パイプ全体から気泡が発生したものを○、パイプの一部から気泡が発生したものを△、気泡が発生しないものを×と評価した。

【0019】次に、この多孔質成形体について機械強度を調べ、またオゾン劣化試験も行った。機械強度は、J\*

表 1

亀裂の数	亀裂の大きさ
A 少数	1 肉眼では見えないが、10倍の拡大鏡では確認できるもの 2 肉眼で確認できるもの
B 多数	3 亀裂が深くて比較的大きい（1mm未満）もの 4 亀裂が深くて大きい（1mm以上3mm未満）もの
C 無数	5 3mm以上の亀裂、または切断をおこしそうなもの

各試験の結果を表2に示した。なお、上記の押出成形の際の加工性について、良好なものを○、普通を△、不良を×として評価し、表2に併記した。

比較例11

この比較例では、従来の特種ゴム製の多孔質体を製造し、これについて上記の実施例と同様の試験を行い、その特性を比較した。

【0021】タイヤ粉末（粒径500μm）100重量部に対して、ポリエチレン（ミラソン 5S、三井石油

6

\* I S 6723に従い、引張強度を測定した。オゾン劣化試験はJ I S-K 6301に従い次のように行った：すなわち、人工的に発生させた低濃度のオゾンを含む空气中に伸長試験片を暴露し、その劣化を促進させて耐オゾン性を調べた。劣化状態を観察して評価した。評価の基準を以下の表1に示す。

【0020】

【表1】

20 化学工業株式会社製）50重量部および炭酸水素ナトリウム（粒径300μm）3重量部を配合し、実施例1と同様にして混練し、次いで成形し、多孔質成形体を得た。

【0022】得られた成形体について、実施例1と同様にして気孔の発生、連続性および均一性を調べ、またオゾン劣化試験を行った。結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

表 2

成分 (重量部)	実施例			比較例										
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
塩化ビニル樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
ポリビニルアルコール	65	40	20	40	40	40	40	45	-	85	-	85	-	-
塩化ナトリウム	20	45	65	45	-	-	-	-	-	-	85	-	85	-
発泡剤	0.5	0.5	0.5	-	-	-	0.5	-	0.5	-	-	0.5	0.5	-
可塑剤	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	-
安定剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-
タイヤ粉末	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
ポリエチレン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
炭酸水素ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
連続気孔の発生	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
均一性	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐オゾン劣化試験 <sup>2)</sup>	A-1	A-1	A-1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
引張強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	0.7	0.5	0.3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
成形加工性	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

上記の結果から、発泡剤、水溶性無機物または水溶性樹脂を単独で使用した場合（比較例6、5および2）にはいずれも、連続気孔は得られなかった。これらのパイプを切断して調べたところ、比較例2および5では表面のみに気孔が形成されており、また比較例6では全体にわたって独立気孔が形成されていることがわかった。このような単独成分使用では量を多くしても連続気孔はできなかった（比較例7および8）。発泡剤と他の1成分の

組合せ（2成分系）では、多量に使用した場合に部分的に連続気孔が形成されることがわかった（比較例9および10）。

#### 【0024】

【発明の効果】本発明によれば、全体にわたって均一に分布しかつ大きさが均一な連続気孔を有すると共に機械的強度を有し、かつ耐オゾン性を有する多孔質体を製造することができる。